

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-222286

(43)Date of publication of application : 12.08.1992

(51)Int.Cl.

D21C 9/12

(21)Application number : 02-330225

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1990

(72)Inventor : IWASAKI MAKOTO  
NORO SHOJI  
HASHIGUCHI KAZUYUKI

## (54) METHOD FOR BLEACHING LIGNOCELLULOSIC SUBSTANCE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a pulp, having high whiteness and hardly fading by specifying the amount of an added alkali and the treating temperature in a bleaching stage for pulp obtained from a lignocellulosic substance with a hypochlorite.

CONSTITUTION: An alkali such as caustic soda in an amount of 1.0-3.0%, preferably 1.5-2.0% based on the weight of bone-dry pulp obtained from a lignocellulosic substance is added to the pulp and treatment is carried out at 60-90° C, preferably 70-75° C in a bleaching stage for the aforementioned pulp with a hypochlorite.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平8-19631

(24) (44) 公告日 平成8年(1996)2月28日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 C 9/12 9/10		A		

請求項の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平2-330225	(71) 出願人	999999999 新王子製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号
(22) 出願日	平成2年(1990)11月30日	(72) 発明者	岩崎 誠 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製 紙株式会社商品研究所内
(65) 公開番号	特開平4-222286	(72) 発明者	野呂 昇治 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製 紙株式会社商品研究所内
(43) 公開日	平成4年(1992)8月12日	(72) 発明者	橋口 和幸 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製 紙株式会社商品研究所内
		(74) 代理人	弁理士 中本 宏 (外2名)
		審査官	小野寺 務

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 リグノセルロース物質の漂白方法

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リグノセルロース物質より得られたパルプを塩素、アルカリ抽出に次いで次亜塩素酸塩で処理する工程を含む多段の漂白方法において、該次亜塩素酸塩による漂白段で、絶乾パルプ重量当たり1.0%以上のアルカリを添加し、かつ60℃以上の温度下でパルプを処理することを特徴とするリグノセルロース物質の漂白方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、リグノセルロース物質の漂白方法に関する。さらに詳しく述べるならば、本発明は、パルプの退色性の少ない改良された次亜塩素酸塩漂白工程を含むパルプの多段漂白方法に関する。

## 【従来の技術】

リグノセルロース物質を多くの紙製品の用途に使用す

2

るためには、化学的或いは機械的作用により得られたパルプを漂白する必要がある。

例えば、木材を原料としたクラフトパルプは、袋、粘着テープなどの包装資材用を除いて、一般に塩素、次亜塩素酸塩（ハイポ）、二酸化塩素、酸素、過酸化水素、苛性ソーダなどの漂白薬品及び漂白助剤により漂白して未晒パルプの着色原因であるリグニンが除去される。

パルプ強度を要求される化学パルプの漂白においては、パルプ繊維自体の強度を高く保つため漂白の間の炭水化物の分解が最小になるように、一般の漂白による過激な漂白を避け、漂白条件を可能なかぎり温和に整えた多段漂白シーケンスが採用されているのが普通である。

多段漂白工程においては、パルプは、最初に塩素で処理され、パルプ中に含まれるリグニンが塩素化され、水に可溶性とされる。次いでパルプが、苛性ソーダのよう

3

なアルカリで処理された時に、塩素化リグニンはパルプ中から液側に溶出する。パルプはその後さらに、次亜塩素酸塩、二酸化塩素、苛性ソーダなどの漂白薬品と漂白助剤を交互に用いて処理され、パルプ中に残留する少量のリグニンが分解除去され、最終的に除塵工程を経て白色度の高いパルプが得られる。

この多段漂白における塩素処理をC、アルカリ処理をE、次亜塩素酸塩処理をH、二酸化塩素処理をD、過酸化水素処理をPとして示すと、一般的な漂白シーケンスは、C-E-H-E-D、C-E-D-E-D、C-E-H-P-Dなどで表される。

通常完全漂白パルプを得るには、5ないし6段の漂白段数を必要としていたが、近年、塩素処理段に続くアルカリ抽出段において、酸素(EO)、過酸化水素(EP)または次亜塩素酸塩(EH)あるいはこれらの幾つかを同時に併用する技術(例えばEPO)が、開発されたことによって、漂白シーケンスを3ないし4段に短縮できるようになり、これは、一般的にショートシーケンスと称されている。

また漂白段に入るパルプ中の残留リグニン量を大幅に減少させる方法として、蒸解工程と漂白工程との間で実施される酸素漂白法(または $O_2$ 漂白法)がある。

この酸素漂白法は、蒸解済みのパルプにアルカリと酸素を混合し、加圧下の反応容器内を通過させる間にパルプ中のリグニンを酸化分解してアルカリに可溶化させて、脱リグニンを行う方法である。この方法では、廃液に塩素イオンを実質的に含まないので、蒸解済みのパルプの洗浄液として循環使用され、最終的には蒸解廃液と一緒に回収され(特開昭47-5202号公報及び特開昭49-7503号公報参照)、回収ボイラーにおいて有機物は燃料として使用されるから、漂白排水からの汚濁負荷を大幅に減少でき、排水処理コストの低減をもたらすので、現在わが国を含め世界の紙パルプ工業の主要国において数多く採用されている。

このパルプの酸素漂白法は従来の塩素系薬品の用いる漂白法との組合せで、完全漂白パルプのみならず、半晒パルプの製造に応用されている。

例えば、 $O_2$ -C/D-E(特公昭47-7202号公報)、C/D- $O_2$ -D-E-D(特公昭47-10241号公報)、 $O_2$ -Dc- $O_2$ -E(特公昭47-44441号公報)、 $O_2$ -D/C-E-D(特公昭52-17605号公報)などの漂白シーケンスがよく知られている。

さらに、酸素漂白と塩素系薬品による漂白との組合せについては、Paper Trade Journal, August/5, 49 (1968) 及びTappi54 (11):1893 (1971) において各種の漂白シーケンスが提案されている。

これらの漂白シーケンスで得られるハンター白色度計による完全漂白パルプの白色度は、通常80~95%の範囲にあるが、パルプを熱あるいは光に一定時間暴露し、その前後の白色度を測定してその差から求められる退色度

4

(TAPPI試験法 UM-200) は、漂白シーケンスあるいは漂白条件により顕著に影響される。

例えば、ショートシーケンスでは、漂白段数が、通常の多段漂白のものより少ないため、漂白条件を厳しくしないと、パルプ白色度の水準が、多段漂白シーケンスによるパルプのものと同じにならず、一方漂白条件を厳しくすると、パルプ繊維の損傷が発生しパルプ粘度が低下し、ひいてはパルプの機械的強度の損失を伴うので、その結果ショートシーケンスからのパルプ、特に針葉樹パルプの白色度は、パルプ品質、とりわけ強度とのバランスを配慮したものとならざるを得ないから、水準を高く保持できず、退色性は大きなものとなる。

この理由により、BKP(晒クラフトパルプ)を製造し、販売している工場では、通常の多段漂白シーケンスが依然として用いられている。

退色性は、漂白薬品に二酸化塩素や過酸化水素を用いたり、漂白助剤としてのアルカリにより抽出を強化すると改善される。特に、漂白温度と薬品添加率を高くし、漂白時間を長くするほどその改善効果は、大きい(The Bleaching of Pulp, 382, 384, TAPPI PRESS (1978) 及び N.Hartler, TAPPI43 (11) 903 (1960) 参照)。

一方、次亜塩素酸塩(ハイポ)は、薬品コストが、二酸化塩素や過酸化水素より安く、しかも薬品の取り扱い性及びパルプに対する漂白性も優れているが、漂白パルプの退色性に悪影響を及ぼすという欠点を有し、ハイポの添加率と漂白温度が高いほど、漂白時間が長いほどパルプの退色性は悪化する(The Bleaching of Pulp, 383, TAPPI PRESS (1979))。

この理由は、ハイポ漂白により漂白パルプのセルロース鎖の末端にカルボニル基が導入されるからといわれている(W. H. Rapson, C. B. Anderson, G. F. King, TAPPI41 (8) 442 (1958))。

さらに、ハイポ段ではパルプ粘度の低下が、他の漂白薬品により顕著にみられ、温度、漂白前後のpHの調整、反応時間の短縮、尿素やスルファミン酸などの粘度低下防止剤の使用に工夫が凝らされている。

通常のハイポ漂白段の条件は、次亜塩素酸塩として次亜塩素酸塩カルシウム或いは次亜塩素酸塩ナトリウムを用い、添加率、絶乾パルプ重量当たり0.1~3%、パルプ濃度8~15%、反応温度50℃以下、反応時間120分前後である。

ハイポ段でのパルプ粘度の損失を防ぐため、アルカリ源として一般に苛性ソーダを使用して、ハイポ段の終期pHを7~8に調整することが行われ、そのための苛性ソーダ添加率は、絶乾パルプ重量当たり0.5%以下である(The Bleaching of Pulp, TAPPI PRESS101~102 (1979) 参照)。

近年、高温ハイポ漂白が、開発されており、この方法は、60~80℃の高温度下で、5~20分間のように短い反応時間で行うものであるが、この方法は、高温度下でも

5

反応時間を短くすれば、パルプ粘度の低下が、少ないことに着目したものであるが、退色性に関しては依然として通常のハイポ漂白法と同じ問題を抱えていた。

このようにハイポ漂白は、漂白コストが安いという利点があるにもかかわらず、パルプの退色性に最大の難点を有している。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明者等は、かかる現状に鑑み、ハイポ漂白について鋭意研究した結果、ハイポ漂白においてアルカリを通常のハイポ漂白より過剰に添加し、かつ通常のハイポ漂白温度より高い温度で漂白を行うことによって、パルプ強度を一定の水準に維持しながらパルプ白色度を高くできるばかりでなく、退色性を大幅に改善できることを見だし本発明を完成するに至った。

従って、本発明は、ハイポ漂白の有する利点を生かし、かつその欠点を解消するためになされたものであり、パルプの強度及び白色度を高い水準に維持しながら、退色が著しく少ない安定したパルプ品質を得ることができるパルプの漂白方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、リグノセルロース物質より得られたパルプを塩素、アルカリ抽出に次いで次亜塩素酸塩で処理する工程を含む多段の漂白方法において、該次亜塩素酸塩による漂白段で、絶乾パルプ重量当たり1.0%以上のアルカリを添加し、かつ60℃以上の温度下でパルプを処理することを特徴とするリグノセルロース物質の漂白方法である。

本発明の漂白法の塩素段（C）において用いられる塩素系化合物は、公知の塩素及び二酸化塩素であり、これらは、単独で或いは任意の割合で混合して使用される。

塩素と二酸化塩素の添加方法は、両者を混合してもよく、二酸化塩素の添加後数秒以内に塩素を添加しても良い。また、二酸化塩素の一部を先に添加し、その後残りの二酸化塩素と塩素を混合して添加しても良い。

有効塩素量で示される塩素化合物の絶乾パルプ重量当たりの添加率は、未晒パルプのリグニン含有量に比例し、リグニンの1～5%の範囲である。

C段における反応温度は、20～60℃、反応時のパルプ濃度は、1～10%、反応時間は5～60分、そして反応終了時の液のpHは、2～5の範囲である。

C段の漂白工程の後で、公知のパルプ洗浄或いは脱水工程が、続いて行われる。

本発明方法のアルカリ段（E）で用いられるアルカリは、苛性ソーダに代表されるアルカリ性化合物のなかから選ばれ、絶乾パルプ重量当たり0.5～3%（NaOH換算）、反応温度は、40～70℃、反応時のパルプ濃度は、5～20%、反応時間は30～120分、反応終了時の液のpHは、8～12の範囲である。E段の抽出工程後においても、C段の場合と同様、パルプの洗浄あるいは脱水工程

6

が、続いて行われる。

本発明方法の次亜塩素酸塩漂白段（H）で用いられる次亜塩素酸塩は、次亜塩素酸塩カルシウム或いは次亜塩素酸塩ナトリウムであるが、カルシウム化合物の沈降分離やスケールの発生防止というような作業性を配慮すると、薬品コストは互いが、次亜塩素酸塩ナトリウムの方が好ましい。

ハイポの絶乾パルプ重量当たりの添加率は、0.1～3.0%、好ましくは0.3～1.0%、の範囲であり、補助薬品として用いられるアルカリは、苛性ソーダが最も代表的であるが、絶乾パルプ重量当たり1.0～3.0%（NaOH換算）、好ましくは1.5～2.0%の範囲で添加できる。

アルカリ添加率が、1%未満ではアルカリ性が、不十分なため退色性の改善は、不満足なものとなり、3.0%以上では効果の頭打ちにより無駄な薬品の使用につながるので好ましくない。

H段の反応温度は、60～90℃、好ましくは70～75℃、反応時のパルプ濃度は、5～20%、反応時間は30～150分の範囲である。

本発明によるH段におけるパルプの退色性の改善には温度の効果が顕著である。温度が、60℃以下では改善効果が少なく、90℃以上では効果は、頭打ちとなり、熱エネルギーの損失につながるので、90℃以上に温度を上げないほうがよい。

本発明のH段でパルプの退色性が改善される理由は、高アルカリ及び高温のもとで末端のカルボニル基が、十分酸化を受け着色性を消失するためと考えられる。

H段も他の段と同様に、反応が終了したパルプは、洗浄或いは脱水処理が、続いて行われる。

二酸化塩素段（D）で使用されるClO<sub>2</sub>は、公知の二酸化塩素発生法から得られるものが、使用される。

絶乾パルプ重量当たりの二酸化塩素の添加率は、ClO<sub>2</sub>換算で0.2～3%の範囲、反応温度は40～90℃の範囲、パルプ濃度は、5～15%の範囲、反応時間は、15～300分の範囲、反応終了時のpHは、2～6の範囲である。

本発明は、C（C/D或いはD/C）－E－H－D－E－D、C－E－H－D、C－E－H－P－DなどのようにH段を組み入れた多段漂白に用いられ、酸素漂白法と組み合わせてもよい。

即ち、本発明は、通常のクラフトパルプ、修正クラフトパルプ、アルカリパルプ、サルファイトパルプなどの化学パルプ及びこれらのパルプの酸素漂白処理されたパルプ並びにその他の木材パルプ及び非木材パルプの漂白に単独で或いは従来の漂白シーケンスの一部として代替して使用することができる。

〔実施例〕

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、勿論これらに限定されるものではない。

以下に示す実施例及び比較例において、リグノセルロース物質の漂白条件及び得られたパルプの物理的性質の

7

測定は、特に示さないかぎり次の操作によった。

#### 酸素漂白 (O 段)

広葉樹未晒クラフトパルプ (国内産広葉樹の混合材、  
カップー価16.6) の絶乾50gを1 L 容量の電熱加熱式オー  
トクレーブに採り、カップー価に比例した所定量のNa  
OHを加え (カップー価 $\times 0.1\%$ )、さらにパルプ濃度が1  
5%になるように所定量の水を加えた後、攪拌機で攪拌  
しながら昇温し、100℃に到達後酸素ガス (純度99.99  
%) をゲージ圧力で5kg/cm<sup>2</sup>になる迄添加し、その後60  
分間保持した。

反応終了後、オートクレーブから試料を取り出し、水  
洗して遠心脱水した。

#### 塩素漂白 (C 段)

広葉樹未晒クラフトパルプ (国内産広葉樹の混合材、  
カップー価16.6) 或いは前記で得られた酸素漂白パルプ  
(カップー価10.4) の絶乾50gをプラスチック袋に採り、  
カップー価に比例した所定量の塩素水を加え (カッ  
パー価 $\times 0.2\%$ )、さらにパルプ濃度が5%になるよう  
所定量の水を加え、手もみ攪拌によって十分に混合し、  
50℃の恒温槽に浸漬し、30分間保持した。

反応終了後、袋から試料を取り出し、水洗して遠心脱  
水した。

#### アルカリ抽出 (E 段)

遠心脱水したC段処理パルプをプラスチック袋に採り、  
カップー価に比例した所定量のアルカリ (苛性ソー  
ダ) を加え (カップー価 $\times 0.1\%$ )、さらにパルプ濃度  
が10%になるよう所定量の水を加え、手もみ攪拌によっ  
て十分に混合し、60℃の恒温槽に浸漬し、60分間保持し  
た。

反応終了後、袋から試料を取り出し、水洗して遠心脱  
水した。

#### ハイポ漂白 (H 段)

遠心脱水したE段処理パルプをプラスチック袋に採り、  
所定量のアルカリとハイポ (次亜塩素酸ソーダ) を  
加え、さらにパルプ濃度が10%になるよう所定量の水を  
加え、手もみ攪拌によって十分に混合して所望の温度の  
恒温槽に浸漬し、90分間保持した。

反応終了後、袋から試料を取り出し、水洗して遠心脱  
水した。

#### 二酸化塩素漂白 (D 段)

遠心脱水したH段処理パルプをプラスチック袋に採り、  
所定量の二酸化塩素を加え (絶乾パルプ重量当たり  
Cl<sub>2</sub>換算で0.5%)、さらにパルプ濃度が10%になるよ  
う所定量の水を加え、手もみ攪拌によって十分に混合し  
て70℃の恒温槽に浸漬し、180分間保持した。

反応終了後、袋から試料を取り出し、水洗して遠心脱  
水した。

#### パルプの物理的性質の測定

##### (1) 白色度

遠心脱水したパルプを離解後、Tappi試験法T205os-7

8

1 (JIS P8209) に従って秤量60g/m<sup>2</sup>のシートを作成し、  
JIS P8123に従って測定した。

##### (2) パルプ粘度

遠心脱水したパルプを手で細かくもみほぐした後、Ta  
ppi試験法、T230os-82に従って測定した。

##### (3) 裂断長及び比引裂き強さ

遠心脱水したパルプを解離してパルプ濃度10%におい  
てPFIミルで400ml C.S.F. (カナダ標準フリーネス) ま  
で叩解し、JIS P8209に従い秤量60g/m<sup>2</sup>のシートを作成  
し、JIS P8113及びP8116に従い測定した。

##### (4) 退色

漂白剤の遠心脱水パルプを解離して秤量60g/m<sup>2</sup>のシー  
トを作成し、105℃の熱風循環式恒温槽で4時間退色処  
理を行い、JIS P8123に従って白色度を測定した。

#### 実施例 1 及び比較例 1

広葉樹未晒クラフトパルプ (国内産の混合材、カッパ  
ー価16.6) を用い、C-E-H-Dシーケンスで漂白し  
た。

実施例 1 ではH段での温度は70℃、アルカリ (苛性ソー  
ダ) 添加率は絶乾パルプ重量当たり2.0%、ハイポ  
(次亜塩素酸ソーダ) 添加率は絶乾パルプ重量当たり0.  
8%、比較例 1 ではH段での温度は45℃、アルカリ (苛  
性ソーダ) 添加率は絶乾パルプ重量当たり0.2%、ハイ  
ポ (次亜塩素酸ソーダ) 添加率は0.8%である。

得られた結果を第 1 表に示す。

第 1 表

	実施例 1	比較例 1
漂白前のパルプ	LUKP	LUKP
カップー価	16.6	16.6
粘度、cp	25.8	25.8
H段の条件		
ハイポ添加率、%	0.8	0.8
アルカリ添加率、%	2.0	0.2
温度、℃	70	45
漂白後のパルプ		
白色度 処理前、%	86.7	86.0
白色度 退色後、%	85.8	84.0
粘度、cp	12.3	14.5
裂断長、km	5.02	5.38
比引裂き強さ	80	84

#### 実施例 2 及び比較例 2

広葉樹未晒クラフトパルプ (国内産の混合材、カッパ  
ー価16.6) を用い、O<sub>2</sub>-C-E-H-Dシーケンスで漂  
白した。

実施例 2 ではH段での温度は70℃、アルカリ (苛性ソー  
ダ) 添加率は絶乾パルプ重量当たり1.5%、ハイポ  
(次亜塩素酸ソーダ) 添加率は絶乾パルプ重量当たり0.  
6%、比較例 2 ではH段での温度は45℃、アルカリ (苛

9

性ソーダ) 添加率は絶乾パルプ重量当たり0.2%、ハイポ(次亜塩素酸ソーダ) 添加率は絶乾パルプ重量当たり0.6%である。

得られた結果を第2表に示す。

第 2 表

	実施例 1	比較例 2
漂白前のパルプ	LUKP	LUKP
カッパー価 0段前	16.6	16.6
0段後	10.4	10.4
パルプ粘度、0段前	25.8	25.8
cp 0段後	18.3	18.3
H段の条件		
ハイポ添加率、%	0.6	0.6
アルカリ添加率、%	1.5	0.2
温度、℃	70	45
漂白後のパルプ		
白色度、% 処理前	86.8	86.0
退色後	86.0	84.5
粘度、cp	13.3	14.4
裂断長、km	5.85	5.85
比引裂き強さ	75	80

第1表及び第2表から分かるように、H段で通常のハイポ漂白よりも高温及び高アルカリ添加率で漂白した本発明方法によるパルプは、裂断長及び比引裂き強さな

10

どの強度は殆ど変わらないが、白色度が高く、退色性が著しく改善されている。

パルプが退色しにくいことは、白色度の目標を低下させることができ、従来法のパルプと同一水準の白色度とすると薬品添加率を減少させることができ、汚濁負荷量がそれだけ減少するので排水処理費がすくなる。

〔発明の効果〕

本発明は、従来法と比較して白色度が高く、退色しにくいパルプを製造することができるという効果を有す

10

る。  
従来法と同一水準の白色度のパルプを製造する場合には、大幅な設備の変更を伴わないで、高価な薬品の添加率を大きく減少できるので、漂白薬品費の低減が期待できる。

フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭55-112389 (J P, A)  
 特開 平2-68378 (J P, A)  
 特開 昭53-143705 (J P, A)  
 特公 昭62-14678 (J P, B 2)  
 特許87360 (J P, C 2)